

# 吸着剤捕集 - 加熱脱着・低温濃縮 - GC / MS 分析法による

## 大気中揮発性有機ハロゲン化合物の分析法の検討

Determination of Halogenated Volatile Organic Compounds in Air  
Using Adsorbent Tube and Thermal Desorption Cold Trap GC/MS

小塚義昭 Yoshiaki KOTSUKA

鈴木 茂 Sigeru SUZUKI

キ - ワ - ド : 大気汚染物質, 揮発性有機ハロゲン化合物, 加熱脱着, GC / MS 分析

Key Words : air pollutants, halogenated volatile organic compounds, thermal desorption, GC/MS analysis

### 1 はじめに

揮発性有機ハロゲン化合物の中には, 発ガン性や生殖毒性を有すると指摘されている物質があり, 大気汚染防止法の有害大気汚染物質モニタリングに係る優先取り組み物質22物質の中にもトリクロロエレン, テトラクロロエレンなど7物質が含まれている。また, 中央環境審議会答申の有害大気汚染物質リストに掲載された234物質のうち49物質が有機ハロゲン化合物である。これらの物質以外にも類似した構造を有する化合物は, 有機溶剤, 洗浄剤, 各種有機合成の原料, 中間体として非常に多くの種類が生産, 使用されており<sup>1)</sup>, 環境中への移行による人への健康影響が懸念されている。したがって, 現在, 有害大気モニタリング等で環境濃度が把握されている物質以外のものについても調査を行い, 環境濃度を把握することが必要と考えられる。

調査手法としては, 容器捕集 - GC / MS 分析法を用いた測定が普及しており, 大気中の揮発性有機化合物を精度よく測定できるようになったが, 装置に導入する試料量に限度があるため, 高感度の分析には向かない面がある。一方, 従来からある吸着剤捕集 - 加熱脱着・低温濃縮 - GC / MS 分析法では大気捕集量を多く採れるため検出限界を低くすることができる利点があるが, 試料によっては加熱脱着時に分解しやすいものがある<sup>2)</sup>。

今回, 揮発性有機ハロゲン化合物の中で塩素, 臭素化合物を対象に多成分, 高感度分析を行うため, 吸着剤捕集 - 加熱脱着・低温濃縮 - GC / MS 分析法を用い, 吸着剤には広い沸点範囲の化合物を効率よく捕集, 脱離できるように, Tenax TAとCarboxen 1000を組み合わせ充てた捕集管を用いて環境試料への適用の可能性を検討した。

### 2 実験

#### 2.1 実験に使用した標準物質, 測定方法など

##### 2.1.1 検討した物質

揮発性の高いハロゲン化合物のうち入手可能なもの86種を検討対象物質とした。純品は東京化成工業(株)製を用い, 混合標準ガスは高千穂化学工業(株)の有害大気汚染物質測定用標準ガスTERRA TO-14 (1 ppm)を用いた。

物質名は表2のとおりである。なお, 純品のうちcis, trans等異性体の混合物についてはGCカラムで分離できるものもあったが, 単品での保持時間データがなく物質を特定できなかったため, 混合物が1つのピークとして定量可能な1-ブrom-2-ブテン以外は検討対象とはしなかった。

##### 2.1.2 標準混合ガスの作成

###### 1) 混合標準原液の作成

純品として入手した液体の標準物質は, 各1mlづつを天秤に乗せた共栓付き三角フラスコに注入し, 秤量しながら混合した。この操作では揮発性の高い物質の秤量は最後の方に行い, 蒸発による損失をなるべく押さえるようにした。この混合標準原液は, 2重栓付きガラス容器に入れ, 冷暗所で保存した。

###### 2) 標準混合ガスの作成

混合標準原液をおよそ100ppm程度になるように比重から換算した所定量をマイクロシリンジに採り, 窒素を入れた1l真空ビンに注入した。注入前後のマイクロシリンジの重量を測定し, その差から, 注入重量を求め濃度換算した。混合液を注入後, 真空ピンは化合物の気化を促進するため, 2時間程度60°Cに加温した。別途, 有害大気汚染物質測定用標準ガスを充てた1l真空ビンにこの混合ガスの10mlを注入し, 約1ppmの混

合標準ガスを作成した。

なお、2-ブチル-2-メチルプロパノール、2-クロロ-2-メチルプロパノール、1-クロロ-3-メチル-2-ブテンは真空ビンに保存中に分解し、数日で濃度が半減してしまうので、できるだけ実験の直前に調製して用いるようにした。

### 2.1.3 捕集管及び脱水管

#### 1) 吸着剤の検討に用いた捕集管

Carbosieve S<sub>2</sub>, Carboxen 1000, Carbopack X, Tenax TA, Carbosieve S<sub>2</sub> + Carbopack B及びCarboxen 1000 + Tenax TAについて、それぞれ100mgを捕集管に充填し、両端及び、2種類を充填したものは吸着剤の間を少量のクォーツウールで固定したものをを用いた。コンディショニングは、純窒素100ml/minを流しながら280°Cで12時間以上行った。

#### 2) 添加回収実験及び環境試料捕集に用いた捕集管

Carboxen 1000 : 100mg, Tenax TA : 200mgを中間及び両端をクォーツウールで固定し、内径4mm, 外径6mm, 長さ160mmのガラス管に充填したものを捕集管とした。コンディショニングは、純窒素100ml/minを流しながら280°Cで12時間以上行った。

#### 3) 脱水管

脱水剤として粒状過塩素酸マグネシウム5gを充填したガラス製脱水管を用いた。

### 2.1.4 測定方法

保持時間の測定にはスプリット注入でGC/MS測定を行った。

添加回収実験等は対象物質を吸着した捕集管をTCT (Thermal desorption cold trap injector) 装置にセットし、加熱脱着、低温濃縮、GCへの加熱導入の各行程を経てGC/MS装置で測定を行った。TCT及びGC/MS測定条件は表1のとおりである。

低温濃縮管(キャピラリートラップ)は、特に低沸点化合物についても効率よく濃縮できるように、少量(長さ約10mm)のTenax TAを充填し、両端をクォーツウールで固定したものを使用した。なお、捕集管の加熱脱着の際には空気を通気した方向と逆方向からキャリアガスを流した。

検量線の作成については、混合標準ガスをガスタイトシリンジで段階的にとり、TCT装置の注入口から直接注入し、測定を行った。

表1 測定条件

TCT	
キャピラリートラップ	: SPB-1 0.53mmID df=5 $\mu$ m (Tenax TA充填)
トラップ温度	: -150°C 予備冷却 : 3min
脱着温度	: 200°C 脱着時間 : 10min
脱着フロー	: 10ml/min
インジェクション温度	: 200°C インジェクション時間 : 4min
TCT-GCインターフェース	: 100°C

  

GC/MS	
使用機種	: JEOL JMS-AM50SI
使用カラム	: VOCOL 0.25mm $\times$ 60m df=1.5 $\mu$ m
カラム温度	: 50°C-8°C/min $\rightarrow$ 250°C (15min保持)
キャリアガス	: ヘリウム (カラムヘッド圧:100kpa)
MSインターフェース温度	: 230°C
イオン源温度	: 210°C
イオン化電圧	: 70eV
イオン化電流	: 300 $\mu$ A

## 2.2 検討方法

### 2.2.1 吸着剤の検討

揮発性有機ハロゲン化合物の捕集に適した吸着剤を選択するため、Carbosieve S<sub>2</sub>, Carboxen 1000, Carbopack X, Tenax TA, Carbosieve S<sub>2</sub> + Carbopack B及びCarboxen 1000 + Tenax TAについて、標準物質1ppmを2ml添加(4.4-23ng)、乾燥純空気10l(200ml/min)を室温で通気し、各物質の回収率を求めた。

2種類の吸着剤を積層した捕集管では、Carbopack B及びTenax TA側から空気を通気した。また、添加回収実験には汚染を低減するため金属製の配管及び接続ジョイント、テフロン製フェラルを使用した。

なお、この検討の時点では標準物質がそろっていないため、対象物質61種について回収実験を行った。

### 2.2.2 添加回収実験

この実験では、標準物質を25種追加し、86種の化合物について回収率を求めた。

#### 1) 乾燥空気による回収実験

捕集管に標準ガス1ppm 1ml(2.2-12ng)を添加、40の雰囲気乾燥純空気を400ml/minの流速で40l通気し各物質の回収率を求めた。

#### 2) 加湿脱水管を接続した回収実験

脱水管に純水300 $\mu$ lを注入し、脱水剤を加湿状態にした上で捕集管に接続した。その上流側から標準ガス1ppm 1ml(2.2-12ng)を添加し、40°Cの雰囲気乾燥純空気を400ml/minの流速で40l及び80l通気し、各物質の回収率を求めた。

### 3 結果と考察

#### 3.1 定量限界

TC T装置に直接標準ガスを注入して装置定量限界を求めた。ベースラインノイズ変動幅とピーク高さを比較し、S/N=10の値を定量限界とした。大気を40L捕集した場合の定量限界は、表2のとおりであり、感度のよいものでは、1 ng/m<sup>3</sup>以下まで定量可能であった。しかし、ハロゲン化合物に特徴的な質量ピークのない物質では、強度の強いピークは、大気中に多く存在する炭化水素類と同じパターンであるため、その妨害を受け定量が困難となる。妨害を避けるためには、強度の弱いピークを選ばなければならない。その結果、定量限界は高い値となった。

表2 対象物質の昇温保持指標及び定量限界

物質名	PTRI (1)	モニターイオン	定量限界(2) ng/m3
クロロメタン	380	50	0.35
クロロエチレン	406	62	0.41
ブromメタン	469	94	1.3
クロロエタン	475	64	0.71
ブromエチレン	506	106	1.3
2-クロロ <sup>o</sup> ベンゼン	508	76	1.6
2-クロロ <sup>o</sup> ナフテン	535	63	1.6
1,1-ジクロロエチレン	551	96	1.1
ブromエタン	569	108	0.80
2-クロロ-2-メチル <sup>o</sup> ベンゼン	574	77	2.1
3-クロロ <sup>o</sup> ベンゼン	575	76	0.34
ジクロロメタン	585	84	0.61
1-クロロ <sup>o</sup> ナフテン	586	78	44
2-ブrom <sup>o</sup> ベンゼン	601	120	1.8
trans-1,2-ジクロロエチレン	604	96	1.1
2-ブrom <sup>o</sup> ナフテン	628	124	2.1
1,1-ジクロロエタン	627	98	3.2
3-クロロ-1-ブテン	630	90	2.1
trans-2-クロロ-2-ブテン	635	90	0.97
2-クロロ <sup>o</sup> タン	628	63	1.2
1-クロロ-2-メチル <sup>o</sup> ベンゼン	651	49	6.2
1-クロロ-2-メチル <sup>o</sup> ナフテン	655	90	0.84
2,2-ジクロロ <sup>o</sup> ベンゼン	658	77	1.7
cis-1,2-ジクロロエチレン	661	96	1.4
2-ブrom <sup>o</sup> エチレン-2-メチル <sup>o</sup> ベンゼン	665	123	0.42
3-ブrom <sup>o</sup> ベンゼン	669	122	1.9
3-クロロ-2-メチル <sup>o</sup> ベンゼン	670	90	0.87
トリクロロメタン	670	83	0.46
1-ブrom <sup>o</sup> ナフテン	678	124	2.2
ブromクロロメタン	684	130	0.46
1-クロロ <sup>o</sup> タン	691	49	15
1,1,1-トリクロロエタン	694	97	0.64
2-クロロ-2-メチル <sup>o</sup> タン	702	77	5.6
テトラクロロメタン	710	117	0.56
1,2-ジクロロエタン	717	100	6.2
2-ブrom <sup>o</sup> タン	740	107	35
1-ブrom <sup>o</sup> エチレン-2-メチル <sup>o</sup> ベンゼン	744	136	11
トリクロロエチレン	753	130	0.39
1-クロロ-3-メチル <sup>o</sup> タン	757	70	0.47
1,2-ジクロロ <sup>o</sup> ベンゼン	763	63	0.51
2,3-ジクロロ <sup>o</sup> ベンゼン	765	110	1.4
1-クロロ-2-メチル <sup>o</sup> タン	767	70	4.0
4-ブrom <sup>o</sup> エチレン-1-ブテン	771	134	7.9

(1) 使用カラム：Vocol

(2) 装置定量限界，40L捕集した場合の大気中濃度として算出

(3) 異性体混合物

実際の環境試料では、炭化水素類以外にも高濃度に存在する常在成分の影響があるため、定量限界はさらに高くなるものと予想される。

#### 3.2 吸着剤の検討

各種吸着剤を用いて室温で乾燥純空気10lを通気した添加回収実験の結果は、表3のとおりであった。吸着剤を単独で用いた場合は、対象物質65種のうち回収率が70%以上だったものは、Carbosieve S : 48種, Carboxen 1000 : 47種, Carbopack X : 35種, Tenax TA : 20種であった。クロロメタン, 2-クロロ-2-メチル<sup>o</sup>ベンゼン, 3-クロロ-1-ブテン, 2-クロロ-2-メチル<sup>o</sup>タン, 2,2-ジブrom<sup>o</sup>ベンゼンについては検討した吸着剤ではすべて回収できなかった。

物質名	PTRI	モニターイオン	定量限界 ng/m3
2,2-ジクロロ <sup>o</sup> タン	783	91	2.2
1-ブrom <sup>o</sup> タン	784	136	5.0
ジブrom <sup>o</sup> メタン	786	174	0.58
1-クロロ <sup>o</sup> タン	797	70	0.70
1,2-ジクロロ-2-メチル <sup>o</sup> ベンゼン	801	77	2.0
cis-1,3-ジクロロ <sup>o</sup> ベンゼン	807	75	1.6
1-ブrom <sup>o</sup> エチレン-2-クロロエタン	810	63	1.0
1-ブrom <sup>o</sup> エチレン-2-ブテン (3)	813	134	19
1,1-ジブrom <sup>o</sup> エタン	824	107	2.5
1-クロロ-3-メチル-2-ブテン	826	69	7.9
2,3-ジクロロ <sup>o</sup> タン	832	55	2.9
ブromトリクロロメタン	834	117	2.4
trans-1,3-ジクロロ <sup>o</sup> ベンゼン	838	110	2.0
1,1,2-トリクロロエタン	851	97	1.3
2,2-ジブrom <sup>o</sup> ベンゼン	850	121	2.9
3,4-ジクロロ-1-ブテン	865	75	1.3
1,3-ジクロロ <sup>o</sup> ベンゼン	868	76	1.2
1,2-ジクロロ <sup>o</sup> タン	875	77	5.0
テトラクロロエチレン	875	166	1.2
ジブrom <sup>o</sup> クロロメタン	894	129	3.1
1,2-ジブrom <sup>o</sup> エタン	908	107	2.1
1,3-ジクロロ <sup>o</sup> タン	909	90	2.2
1,1,2-トリクロロ <sup>o</sup> ベンゼン	930	83	12
クロロ <sup>o</sup> ベンゼン	935	112	1.2
1,1,1,2-テトラクロロエタン	936	131	2.6
1,2-ジブrom <sup>o</sup> ベンゼン	958	121	2.5
1-ブrom <sup>o</sup> エチレン-3-クロロ <sup>o</sup> ベンゼン	970	76	9.8
2,3-ジブrom <sup>o</sup> ベンゼン	977	119	6.5
1,4-ジクロロ <sup>o</sup> タン	1006	90	8.5
1,1,2,2-テトラクロロエタン	1013	83	2.2
1,2,3-トリクロロ <sup>o</sup> ベンゼン	1027	110	4.4
1,1,1,2-テトラクロロ <sup>o</sup> ベンゼン	1031	145	5.3
ブrom <sup>o</sup> ベンゼン	1046	156	24
1,3-ジブrom <sup>o</sup> ベンゼン	1076	123	9.8
1,2,2,3-テトラクロロ <sup>o</sup> ベンゼン	1089	131	21
1-ブrom <sup>o</sup> エチレン-4-クロロ <sup>o</sup> タン	1112	91	0.79
1,3-ジクロロ <sup>o</sup> ベンゼン	1121	146	2.6
1,4-ジクロロ <sup>o</sup> ベンゼン	1130	146	1.5
ベンゾ <sup>o</sup> フルオライド	1139	91	18
1,1,2,3-テトラクロロ <sup>o</sup> ベンゼン	1154	109	15
1,2-ジクロロ <sup>o</sup> ベンゼン	1168	146	2.9
1,2,4-トリクロロ <sup>o</sup> ベンゼン	1331	180	18
ヘキサクロロ-1,3-ブテン	1338	225	25

表3 各種吸着剤の添加回収率(25°C,乾燥空気10L通気)

(単位: %)

物質名	Carboxen1000	CarbosieveS2	CarbopackX	TenaxTA	CarbosieveS2 +CarbopackB	Carboxen1000 +TenaxTA
クロロメタン	16	15	16	0	61	19
クロロエチレン	65	86	3	0	107	66
ブロモメタン	1	80	0	0	46	2
クロロエタン	93	94	0	0	107	92
2-クロロ-1-ブタン	119	145	107	0	172	116
2-クロロブタン	96	78	95	0	53	91
1,1-ジクロロエチレン	101	112	114	0	177	94
ブロモエタン	78	100	0	0	92	78
2-クロロ-2-メチルブタン	29	5	42	2	5	28
3-クロロ-1-ブタン	88	77	38	1	80	82
ジクロロメタン	103	98	2	0	112	114
1-クロロブタン	102	107	96	0	107	102
trans-1,2-ジクロロエチレン	100	98	98	0	105	106
2-ブロモブタン	97	76	70	1	30	72
1,1-ジクロロエタン	101	94	97	0	82	90
3-クロロ-1-ブテン	36	10	23	3	3	29
trans-2-クロロ-2-ブテン	120	141	104	1	166	119
2-クロロブタン	90	51	98	9	16	78
1-クロロ-2-メチルブタン	108	97	103	12	43	100
1-クロロ-2-メチル-1-ブタン	105	124	104	1	132	111
2,2-ジクロロブタン	85	30	97	5	6	71
cis-1,2-ジクロロエチレン	107	105	69	0	123	94
3-クロロ-2-メチル-1-ブタン	81	90	73	17	66	87
トリクロロメタン	93	98	1	0	103	94
1-ブロモブタン	88	97	66	1	68	74
1-クロロブタン	107	99	98	13	75	89
1,1,1-トリクロロエタン	104	80	94	8	28	96
2-クロロ-2-メチルブタン	11	3	15	26	4	17
テトラクロロメタン	76	92	60	10	45	84
1,2-ジクロロエタン	108	98	85	2	106	90
トリクロロエチレン	107	102	71	16	109	91
1-クロロ-3-メチルブタン	102	85	93	64	62	85
1,2-ジクロロブタン	102	94	96	55	84	85
2,3-ジクロロブタン	79	90	84	58	81	76
1-クロロ-2-メチルブタン	100	71	99	57	38	87
2,2-ジクロロブタン	53	9	80	12	9	50
1,2-ジクロロ-2-メチルブタン	94	29	111	16	14	63
cis-1,3-ジクロロブタン	82	83	64	88	40	75
1,1-ジブromoエタン	99	95	92	76	68	89
2,3-ジクロロブタン	92	75	80	66	71	94
trans-1,3-ジクロロブタン	55	65	34	98	32	74
2,2-ジブromoブタン	45	8	54	20	8	50
1,1,2-トリクロロエタン	63	99	18	99	99	92
3,4-ジクロロ-1-ブテン	32	38	23	102	27	81
1,3-ジクロロブタン	71	94	81	96	85	89
テトラクロロエチレン	70	97	97	94	98	91
1,2-ジクロロブタン	82	79	83	96	79	91
1,2-ジブromoエタン	51	95	47	98	92	84
1,3-ジクロロブタン	88	60	75	102	71	93
クロロベンゼン	124	107	107	99	95	96
1,2-ジブromoブタン	53	76	43	100	78	90
2,3-ジブromoブタン	0	39	10	101	52	85
1,4-ジクロロブタン	72	78	46	90	84	87
1,1,2,2-テトラクロロエタン	6	80	0	100	87	89
1,3-ジブromoブタン	0	56	0	86	66	85
ベンジルクロライド	109	72	0	95	63	82
1,3-ジクロロベンゼン	102	95	26	94	87	101
1,4-ジクロロベンゼン	258	152	203	97	75	188
1,2-ジクロロベンゼン	102	83	132	95	71	87

表4 TenaxTA+Carboxen1000の40°Cにおける添加回収率

(単位：%)

物質名	乾燥空気 + 加湿脱水管		
	40L	40L	80L
クロロメタン	10	0	35
クロロエチレン	4	6	6
ブromメタン	2	0	2
クロロエタン	5	0	3
ブromエチレン	45	34	11
2-クロロプロパン	113	123	99
2-クロロプロパン	74	70	74
1,1-ジクロロエチレン	82	104	98
ブromエタン	31	11	10
2-クロロ-2-メチルプロパン	15	13	22
3-クロロプロパン	76	87	75
ジクロロメタン	317	247	122
1-クロロプロパン	104	113	100
2-ブromプロパン	130	139	126
trans-1,2-ジクロロエチレン	105	101	99
2-ブromプロパン	74	74	71
1,1-ジクロロエタン	96	104	99
3-クロロ-1-ブテン	34	28	43
trans-2-クロロ-2-ブテン	127	132	110
2-クロロブタン	76	73	82
1-クロロ-2-メチルプロパン	98	100	100
1-クロロ-2-メチルプロパン	111	111	106
2,2-ジクロロプロパン	76	59	76
cis-1,2-ジクロロエチレン	102	105	101
2-ブromエ-2-メチルプロパン	5	10	67
3-ブromプロパン	22	27	22
3-クロロ-2-メチルプロパン	75	82	85
トリクロロメタン	84	85	121
1-ブromプロパン	77	72	76
ブromクロロメタン	81	76	72
1-クロロブタン	93	83	94
1,1,1-トリクロロエタン	101	95	101
2-クロロ-2-メチルブタン	24	29	140
テトラクロロメタン	72	72	70
1,2-ジクロロエタン	101	101	105
2-ブromエタン	43	35	51
1-ブromエ-2-メチルプロパン	82	84	73
トリクロロエチレン	102	123	145
1-クロロ-3-メチルブタン	76	93	99
1,2-ジクロロプロパン	90	98	110
2,3-ジクロロプロパン	73	75	81
1-クロロ-2-メチルブタン	75	85	93
4-ブromエ-1-ブテン	43	44	53

物質名	乾燥空気 + 加湿脱水管		
	40L	40L	80L
2,2-ジクロロブタン	53	43	55
1-ブromエブタン	50	36	49
ジブromメタン	79	90	102
1-クロロヘンタン	77	75	75
1,2-ジクロロ-2-メチルプロパン	69	61	71
cis-1,3-ジクロロプロパン	66	69	70
1-ブromエ-2-クロロエタン	73	79	81
1-ブromエ-2-ブテン (*)	4	0	6
1,1-ジブromエタン	91	91	92
1-クロロ-3-メチル-2-ブテン	0	0	18
2,3-ジクロロブタン	80	96	101
ブromトリクロロメタン	12	13	7
trans-1,3-ジクロロプロパン	48	49	52
2,2-ジブromプロパン	52	44	50
1,1,2-トリクロロエタン	84	82	84
3,4-ジクロロ-1-ブテン	59	58	56
1,3-ジクロロプロパン	85	84	92
1,2-ジクロロブタン	74	101	95
テトラクロロエチレン	78	127	127
ジブromクロロメタン	42	52	59
1,2-ジブromエタン	49	48	47
1,3-ジクロロブタン	88	82	82
1,1,2-トリクロロプロパン	81	110	71
クロロヘンゼン	84	78	97
1,1,1,2-テトラクロロエタン	62	66	59
1,2-ジブromプロパン	70	79	56
1-ブromエ-3-クロロプロパン	63	73	47
2,3-ジブromプロパン	59	78	36
1,4-ジクロロブタン	69	62	87
1,1,2,2-テトラクロロエタン	84	82	73
1,2,3-トリクロロプロパン	80	90	78
1,1,1,2-テトラクロロプロパン	49	55	46
ブromヘンゼン	75	98	83
1,3-ジブromプロパン	79	97	85
1,2,2,3-テトラクロロプロパン	69	78	61
1-ブromエ-4-クロロブタン	87	103	107
1,3-ジクロロヘンゼン	79	121	129
1,4-ジクロロヘンゼン	84	244	270
ヘンジフルオライド	88	105	89
1,1,2,3-テトラクロロプロパン	84	91	104
1,2-ジクロロヘンゼン	79	101	107
1,2,4-トリクロロヘンゼン	69	108	96
ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン	81	90	72

(\*) 異性体混合物

Carbosieve S 及びCarboxen 1000は、低沸点化合物については回収率が良好なものが多く、沸点が高くなると回収率の低い物質が多くなる傾向がみられた。Carbosieve S は Carboxen 1000では回収率の悪い低沸点のクロロフェン、ブチルメタンが回収できたが、それ以外ではCarboxen 1000の方が若干良好であった。したがって、沸点の低い物質用にはCarboxen 1000を用いることにした。

Tenax TAは沸点の低い物質は破過してしまうが、カーボン系の吸着剤で回収率が低下する沸点の高い物質では、良好な回収率であった。

また、2種類の吸着剤を積層した捕集管では、Carbosieve S + Carbopack BよりCarboxen 1000 + Tenax TAの方が全体的に回収率が良好な物質数が多かった。

なお、回収率が100%を大幅に越えているものがあるが、これは、実験操作中の汚染が原因と考えられる。

以上の結果から、捕集管に充填する吸着剤はCarboxen 1000とTenax TAを積層して用いることにした。吸着剤の充填量は、通気量を多くした場合、Tenax TAから破過する割合が多くなると考えられるので、Tenax TA：200mg、Carboxen 1000：100mgとした。この場合、市販のTCT用捕集管では入りきらないため、内径の大きいガラス管を調製して用いた。

### 3.3 添加回収実験

Carboxen 1000は、カーボンモレキュラーシーブ型の吸着剤であるため、比較的水分を吸着しやすい。このため、大気捕集時に大気中の水分の影響により、吸着特性が変化してしまうこと、及び低温濃縮の際、濃縮管に水分が凝結して、濃縮管が詰まってしまう現象が生じる。

この問題は、試料採取時に捕集管の手前に脱水管をつけることにより改善されるが、試料が脱水剤に吸着する恐れがある。これを確認するためにあらかじめ水分を添加した脱水管を捕集管に取り付け、その上流から標準ガスを添加して回収実験を行い、脱水管を取り付けない場合との比較を行った。結果は表4のとおりであり、40°Cで40l通気した場合、各1回の測定のためばらつきがあると思われるが、加湿した脱水管を通過することによる対象物質の損失は、ほとんどみられなかったといえる。

破過容量の確認のため、40°Cで80l通気した回収実験では表4のとおり、40l通気の場合と同様の回収率が得られた。クロロメタンからブチルフェニルまでが破過しているが、2-クロロペンタレン以降は破過していないことが分かった。ブチルフェニル、2-クロロ-2-メチルペンタレンなどの回収率の低い物質は過熱脱着時に分解したものである。80l通気で70%以上の回収率があったものは59種であった。

ジクロロメタン、トリクロロフェン、テトラクロロフェン、1,4-ジクロロベンゼンについては、実験に使用した空気、配管の汚染により回収率が100%を超過したものと考えられる。吸着剤自体のブランクはほとんどないので、環境試料の分析には問題ないと思われる。

### 3.4 環境試料の分析

この方法を用いて、当研究所屋上にて環境大気30-40lを採取、分析したところ、表5のように26物質が検出された。ジクロロメタン、トリクロロフェンは大気中に $\mu\text{g}/\text{m}^3$ オーダーで存在しており、捕集量が多いため検出器の定量範囲を超えてしまい、定量できない場合がみられた。

また、捕集量が多いため、環境中の常在成分である、トルエン、キシレンなどとピークが重なってしまい、2,3-ジクロロブタン、trans-1,3-ジクロロペンタレン、1,1,2-トリクロロペンタレンはピーク判定ができなかった。そのほかの化合物も、高濃度に検出される炭化水素類やハロゲン化合物の妨害を受けており、実際の試料での定量限界は装置定量限界よりもかなり高くなっているようであった。

表5 環境濃度測定例

物質名	(ng/m <sup>3</sup> )		
	max	min	avg
ブチルメタン	6.7	ND	3.5
1-ブチルペンタレン	440	16	140
2-ブチルペンタレン	7.7	ND	5.1
ジクロロメタン	>10000	3100	-
トリクロロメタン	910	180	480
テトラクロロメタン	930	580	800
1,1-ジクロロフェン	56	15	34
cis-1,2-ジクロロフェン	150	21	54
trans-1,2-ジクロロフェン	27	3.6	10
1,2-ジクロロエタン	700	110	290
トリクロロフェン	>12000	3300	-
1,1,1-トリクロロエタン	1800	550	1100
1,1,2-トリクロロエタン	21	3.6	11
テトラクロロフェン	4800	1000	2800
3-クロロペンタレン	330	4.2	64
cis-1,3-ジクロロペンタレン	82	16	35
1,2-ジクロロペンタレン	1100	210	520
1,2-ジクロロブタン	110	25	55
クロロベンゼン	250	110	150
1,2-ジクロロベンゼン	850	230	380
1,3-ジクロロベンゼン	420	170	270
1,4-ジクロロベンゼン	2600	2200	2400
1,2,4-トリクロロベンゼン	350	110	200
ブチルメタン	13	6.0	9.0
ジブチルメタン	33	7.3	21
1-ブチル-4-クロロブタン	870	210	380

### 4 まとめ

大気中の揮発性有機ハロゲン化合物を高感度に分析するため、吸着剤としてTenax TAとCarboxen 1000を積層した捕集管による試料捕集及び、加熱脱着・低温濃縮-GC/MS分析法を用い、塩素、臭素化合物86種について検討を行い、以下の結果を得た。

- (1) 装置定量限界については、感度のよい化合物では、 $1\text{ ng}/\text{m}^3$ 以下まで分析が可能であったが、ハロゲン化合物に特徴的な質量ピークのない化合物では、炭化水素類の妨害があり、感度が悪かった。
- (2) 加湿した脱水管をつけた捕集管を用いた添加回収実験では、40°C、40l以上通気した場合、59種について70%以上の回収率が得られた。
- (3) この方法により環境大気を調べたところ、26種のハロゲン化合物が検出された。

## 文 献

- 1) 13197の化学商品,化学工業日報社,(1997)
- 2) Suzuki,S. :Simultaneous Determination of Halogenated Volatile Organic Compounds in Air by Thermal Desorption and Cold Trap GC/MS, Analytical Sciences, Vol.11 953~960(1995)